

15.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 2 月    9 日  
Date of Application:

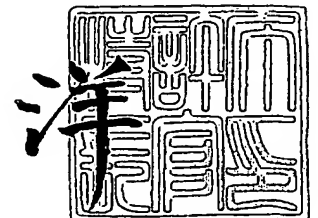
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 4 1 1 0 7 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 4 1 1 0 7 9 ]

出      願      人            財団法人電力中央研究所  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 2 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 Q032003001  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B22F 9/08  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都狛江市岩戸北 2-11-1 財団法人電力中央研究所 狛  
    江研究所内  
    【氏名】 古谷 正裕  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000173809  
    【氏名又は名称】 財団法人電力中央研究所  
【代理人】  
    【識別番号】 100101236  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 栗原 浩之  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 042309  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

チタン又は酸化チタンを、炭化水素を主成分とする雰囲気ガス中で 900℃以上の温度で焼成して炭素ドーブ酸化チタンを得ることを特徴とする炭素ドーブ酸化チタンの製造方法。

**【請求項 2】**

請求項 1 において、前記焼成は、炭化水素を主成分とする燃焼ガスの火炎で行うことを特徴とする炭素ドーブ酸化チタンの製造方法。

**【請求項 3】**

請求項 1 又は 2 において、前記焼成時の温度が、900℃～1500℃であることを特徴とする炭素ドーブ酸化チタンの製造方法。

**【請求項 4】**

請求項 1～3 の何れかにおいて、前記雰囲気ガスが、不飽和炭化水素を 30 容量%含むことを特徴とする炭素ドーブ酸化チタンの製造方法。

**【請求項 5】**

請求項 1～4 の何れかにおいて、前記チタン又は酸化チタンが、粉末状であることを特徴とする炭素ドーブ酸化チタンの製造方法。

**【請求項 6】**

請求項 1～4 の何れかにおいて、前記チタン又は酸化チタンが、チタン又は酸化チタン製の部材の表層又は基体の表面に形成された薄膜であることを特徴とする炭素ドーブ酸化チタンの製造方法。

**【請求項 7】**

請求項 1～6 の何れかにおいて、前記炭素ドーブ酸化チタンが、0.3～15 at m% の炭素を含有することを特徴とする炭素ドーブ酸化チタンの製造方法。

**【請求項 8】**

請求項 1～7 の何れかにおいて、前記炭素ドーブ酸化チタンのビッカース硬度が、300 以上であることを特徴とする炭素ドーブ酸化チタンの製造方法。

**【請求項 9】**

請求項 1～8 の何れかにおいて、前記炭素ドーブ酸化チタンを、可視光応答型光触媒として使用することを特徴とする炭素ドーブ酸化チタンの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】炭素ドーブ酸化チタンの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視光応答型光触媒として有用な炭素ドーブ酸化チタンの製造方法に関する

。

【背景技術】

【0002】

従来より、光触媒作用を有する材料として、二酸化チタン（酸化チタンともいう） $TiO_2$  が知られており、多くの分野で実用化を図るための研究が数多く行われている。

【0003】

また、酸化チタンを光触媒として働かせるためには波長が400nm以下の紫外線が必要であるが、種々の元素をドーブして可視光により働く酸化チタン光触媒の研究が数多く行われている。

【0004】

例えば、F、N、C、S、P、Niなどをドーブした酸化チタンを比較し、窒素ドーブ酸化チタンが可視光応答型光触媒として優れているという報告がある（非特許文献1参照）。

【0005】

また、このように他元素をドーブした酸化チタンから光触媒として、酸化チタンの酸素サイトを窒素などの原子やアニオンXで置換、酸化チタンの結晶の格子間に窒素などの原子またはアニオンXをドーピング、あるいは酸化チタン結晶の多結晶集合体の粒界に窒素などの原子またはアニオンXを配してなるチタン化合物 $Ti-O-X$ を用いた光触媒が提案されている（特許文献1～4等参照）。

【0006】

一方、例えば、天然ガスの火炎で熱分化した化学修飾酸化チタンが $n-TiO_2-xC_x$  となり、535nm以下の光を吸収する旨の報告がある（非特許文献2参照）。

【0007】

しかしながら、酸化チタン系の光触媒は、紫外線応答型のもの及び可視光応答型のものの何れも耐久性に問題があり、実用化の面でのネックとなっていた。

【0008】

このような光触媒作用を応用して、防臭、抗菌、防曇や防汚効果が得られる光触媒製品を製造する場合、一般的には、酸化チタン溶液をスプレーコーティング、スピンコーティングやディッピングにより成膜するが、被膜の剥離や摩耗により、長期に亘っての使用が困難であった。

【0009】

【特許文献1】特開2001-205103号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開2001-205094号公報（特許請求の範囲）

【特許文献3】特開2002-95976号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】国際公開第01/10553号パンフレット（請求の範囲）

【非特許文献1】Shahed U. M. Khan et al.、SCIENCE Vol. 297, 27 SEPTEMBER 2002、p. 2243-2245

【非特許文献2】R. Asahi et al.、SCIENCE Vol. 293, 13 JULY 2001、p. 269-270

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上述した事情に鑑み、可視光応答型で且つ耐久性があり、可視光応答型光触媒として使用可能な炭素ドーブ酸化チタンの製造方法を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

前記課題を解決する本発明の第1の態様は、チタン又は酸化チタンを、炭化水素を主成分とする雰囲気ガス中で900℃以上の温度で焼成して炭素ドーパ酸化チタンを得ることを特徴とする炭素ドーパ酸化チタンの製造方法にある。

## 【0012】

かかる第1の態様では、チタン又は酸化チタンを炭化水素を含む雰囲気ガス中で900℃以上の温度で焼成することにより得られる炭素ドーパ酸化チタンは、炭素がチタンと金属結合した状態でドーパされるためか、可視光応答型を有すると同時に耐久性が優れたものとなる。

## 【0013】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記焼成は、炭化水素を主成分とする燃焼ガスの火炎で行うことを特徴とする炭素ドーパ酸化チタンの製造方法にある。

## 【0014】

かかる第2の態様では、チタン又は酸化チタンを炭化水素を含む燃焼ガスの火炎で900℃以上の温度で焼成することにより得られる炭素ドーパ酸化チタンは、炭素がチタンと金属結合した状態でドーパされるためか、可視光応答型を有すると同時に耐久性が優れたものとなる。

## 【0015】

本発明の第3の態様は、第1又は2の態様において、前記焼成時の温度が、900℃～1500℃であることを特徴とする炭素ドーパ酸化チタンの製造方法にある。

## 【0016】

かかる第3の態様では、チタン又は酸化チタンの焼成を900℃～1500℃で行うことにより、可視光応答型を有すると同時に耐久性が優れた炭素ドーパ酸化チタンが得られる。

## 【0017】

本発明の第4の態様は、第1～3の何れかの態様において、前記雰囲気ガスが、不飽和炭化水素を30容量%含むことを特徴とする炭素ドーパ酸化チタンの製造方法にある。

## 【0018】

かかる第4の態様では、不飽和ガスを含むガスの燃焼した火炎を用いて焼成するので、炭素がチタンと金属結合した状態でドーパされるためか、可視光応答型を有すると同時に耐久性が優れたものとなる。

## 【0019】

本発明の第5の態様は、第1～4の何れかの態様において、前記チタン又は酸化チタンが、粉末状であることを特徴とする炭素ドーパ酸化チタンの製造方法にある。

## 【0020】

かかる第5の態様では、粉末状のチタン又は酸化チタンを焼成することにより、粉末状の炭素ドーパ酸化チタンが得られる。

## 【0021】

本発明の第6の態様は、第1～4の何れかの態様において、前記チタン又は酸化チタンが、チタン又は酸化チタン製の部材の表層又は基体の表面に形成された薄膜であることを特徴とする炭素ドーパ酸化チタンの製造方法にある。

## 【0022】

かかる第6の態様では、薄膜状のチタン又は酸化チタンを焼成することにより、薄膜状の炭素ドーパ酸化チタンが得られる。

## 【0023】

本発明の第7の態様は、第1～6の何れかの態様において、前記炭素ドーパ酸化チタンが、0.3～15atm%の炭素を含有することを特徴とする炭素ドーパ酸化チタンの製造方法にある。

## 【0024】

かかる第7の態様では、得られた炭素ドーブ酸化チタンは、0.3～15atm%の炭素を含有する。

【0025】

本発明の第8の態様は、第1～7の何れかの態様において、前記炭素ドーブ酸化チタンのビッカース硬度が、300以上であることを特徴とする炭素ドーブ酸化チタンの製造方法にある。

【0026】

かかる第8の態様では、得られた炭素ドーブ酸化チタンが、ビッカース硬度が300以上であり、耐久性に優れたものである。

【0027】

本発明の第9の態様は、第1～8の何れかの態様において、前記炭素ドーブ酸化チタンを、可視光応答型光触媒として使用することを特徴とする炭素ドーブ酸化チタンの製造方法にある。

【0028】

かかる第9の態様では、可視光応答型光触媒として使用できる炭素ドーブ酸化チタンを得ることができる。

【発明の効果】

【0029】

以上説明したように、本発明によれば、チタン又は酸化チタンを、炭化水素を含む燃焼ガスの900℃以上の火炎で焼成することにより、可視光応答型があり、耐久性の優れた炭素ドーブ酸化チタンを得ることができるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

本発明に係る炭素ドーブ酸化チタンの製造方法は、チタン又は酸化チタンを、炭化水素を主成分とする雰囲気ガス中で900℃～1500℃の温度で焼成して炭素ドーブ酸化チタンを得る。

【0031】

ここで、原料となるチタン又は酸化チタンの種類は、特に限定されず、粉末状であっても薄膜状であってもよい。粉末状は、平均粒径で15nm～300μm程度であれば、雰囲気ガス中での焼成により、全体が炭素ドーブ酸化チタンとなる。また、直径が300μm以上の球状体を焼成すると、表面層のみが炭素ドーブ酸化チタンとなり、表層のみが可視光応答型光触媒として働く。また、板状体、その他の部材としてもよく、この場合にも表層のみが炭素ドーブ酸化チタンとなる。

【0032】

さらに、このような球状体、板状体などの部材の場合には、焼成する表層だけがチタン又は酸化チタンを主成分とする部材であれば、その下地の基体部分の材質は焼成した際に燃焼あるいは破壊されるものでなければ、特に制限されない。例えば、具体的には、基体表面にチタン又は酸化チタンからなる被膜をスパッタリング等の方法で形成したもの、あるいは、市販の酸化チタンのゾル・ゲル液（コーティング剤）を用いて、スピンコーティング、ディッピング又はスプレーコーティング等により基体表面に被膜を形成したもの等を挙げることができる。

【0033】

本発明において、炭化水素を主成分とする雰囲気ガス中で焼成するとは、例えば、環状炉などの中を炭化水素を主成分とする雰囲気ガスとし、900℃～1500℃の温度で焼成する、又は炭化水素を主成分とする雰囲気ガスを燃焼ガスとし、その火炎で900℃～1500℃の温度で直接燃焼することである。

【0034】

炭化水素を主成分とする雰囲気ガスとは、炭化水素を少なくとも50容量%含有するガス、例えば、天然ガス、LPG、メタンガス、エタンガス、プロパンガス、アセチレン等の炭化水素ガス、あるいはこれらを適宜混合したガスであり、適宜、水素や酸素を混合し

たガスをいう。環状炉などで焼成する場合には、炉内をこのような雰囲気ガスとして加熱すればよく、火炎で直接焼成する場合には、上述した雰囲気ガスを燃焼ガスとして燃焼させた火炎を用いればよい。

#### 【0035】

ここで、炭化水素を主成分とする雰囲気ガスには、不飽和炭化水素が、30容量%以上含有されるのがよく、より好ましくはアセチレンを50容量%以上含有するのがよい。また、炭化水素を主成分とする雰囲気ガスには、炭化水素以外、例えば、空気、水素や酸素が含まれていてもよい。なお、燃焼対象がチタンの場合には、当該チタンを酸化する酸素が必要であり、その分だけ空気又は酸素を含んでいる必要がある。何れにしても、最も好ましくは、アセチレンガスに、必要に応じて空気や酸素を吹き込みながら燃焼させた火炎を用いるのがよく、この場合の火炎の温度は、約3000℃程度である。

#### 【0036】

本発明では、炭化水素を含む雰囲気ガス中でチタン又は酸化チタンを、900℃以上の温度で焼成すればよいが、この場合の焼成は対象物が900℃以上に加熱されることをいい、900℃以上で焼成する場合の900℃以上の温度は焼成対象物であるチタン又は酸化チタンの温度である。なお、雰囲気ガスを燃焼ガスとして火炎で焼成する場合には、火炎と直接接触した状態で焼成するのが好ましい。

#### 【0037】

燃焼温度は、炭素ドーブ酸化チタンを得られるものであれば、特に制限されないが、900℃以上、好ましくは900℃～1500℃であり、最も好ましくは1000℃～1200℃である。温度が低すぎると、耐久性の高い炭素ドーブ酸化チタンが得られず、一方、温度が高すぎ、1500℃を越えると、例えば、薄膜の場合には基体から剥離する傾向が高くなり、共に好ましくはない。

#### 【0038】

この温度条件の範囲で焼成すると、ビッカース硬度が300以上、好ましくは500以上、さらに好ましくは700、最も好ましくは1000以上の炭素ドーブ酸化チタンを確実に得ることができる。

#### 【0039】

このように得られる炭素ドーブ酸化チタンは、非特許文献1に記載されるような天然ガスによる850℃程度の温度焼成とは異なり、また、従来から提案されている種々の原子XをドーブしてTi-O-Xを含有する酸化チタンとも異なり、炭素を比較的多量に含有し、ドーブされた炭素がチタンと金属結合した状態で含まれる。この結果、機械的強度が向上し、ビッカース硬度が著しく増大すると考えられる。

#### 【0040】

例えば、炭化水素を主成分とする雰囲気ガス中で焼成することにより、炭素を0.3～15atm%、好ましくは、1atm%～10atm%含有する炭素ドーブ酸化チタンを比較的容易に得ることができる。

#### 【0041】

本発明方法で得られる炭素ドーブ酸化チタンは、炭素を含有しているため、紫外線は勿論、400nm以上の波長の光にも応答し、光触媒として作用するものである。

#### 【0042】

従って、得られた炭素ドーブ酸化チタンは、可視光応答型光触媒として使用することができ、室外は勿論、室内でも光応答性が発現する。

#### 【0043】

また、本発明方法で得られる炭素ドーブ酸化チタンは、耐久性に優れ、例えば、薄膜状体の炭素ドーブ酸化チタンは、ビッカース硬度が、300以上、好ましくは500以上、さらに好ましくは700、最も好ましくは1000以上である。

#### 【0044】

さらに、本発明方法で得られる炭素ドーブ酸化チタンは、薬品耐性にも優れ、1M硫酸及び1M水酸化ナトリウムのそれぞれの水溶液に一週間浸漬した後、自然浸漬電位及び硬

度を処理前と比較したところ、有為な変化はみられなかった。

【0045】

因みに、市販の酸化チタン被膜は、一般的にはバインダーの種類によって酸又はアルカリで直ぐに膜が剥離してしまい、酸・アルカリ耐性がほとんどない。従って、特にコーティング膜として用いた場合など、従来と比較して著しく耐久性に優れた光触媒層となる。

【0046】

さらに、本発明方法で得られた炭素ドーパ酸化チタンは、 $\gamma$ 線などの放射線にも応答する触媒としても使用できる。すなわち、本発明者らは、酸化チタンなどの溶射膜が放射線に応答して原子炉構造部材の応力腐食割れやスケール付着などを抑制することを先に発明しているが、本発明方法による炭素ドーパ酸化チタンも同様にこのような放射線応答型触媒として使用した場合に、基材の電位を低下させて孔食や全面腐食、並びに応力腐食割れを抑制でき、また酸化力によりスケールや汚れ等を分解することができるという効果を奏する。他の放射線触媒の成膜法と比較して簡便であり、かつ耐薬品性及び耐摩耗性などの耐久性の観点からも優れている。

【実施例】

【0047】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

【0048】

(実施例1～3)

約3000℃のアセチレン火炎を用い、厚さ0.3mmのチタン板を約1100℃で焼成することにより、チタン板の表面に厚さ約500nmの炭素ドーパ酸化チタン層を成膜した。焼成時間を調整することにより、3種類の炭素ドーパ酸化チタン層を成膜した(実施例1～3とする)

【0049】

この実施例1～3の炭素ドーパ酸化チタン層は、後述する試験例に示すとおり、 $TiO_{2-x}C_x$ の分子構造を仮定すると、それぞれ、 $TiO_{1.76}C_{0.24}$ (炭素含有量8atm%：実施例1)、 $TiO_{1.90}C_{0.10}$ (炭素含有量約3.3atm%：実施例2)、 $TiO_{1.95}C_{0.05}$ (炭素含有量1.7atm%：実施例3)となる。

【0050】

(比較例1)

市販されている酸化チタン溶液(石原産業製STS-01)を前述のチタン板にスピンコートした後、加熱して密着性を高めた被膜を比較例1の酸化チタン被膜とした。

【0051】

(比較例2)

酸化チタンがSUS板上にスプレーコートされている市販品を比較例2の酸化チタン被膜とした。

【0052】

(試験例1)

実施例1及び比較例1の被膜について、ナノハードネステスターによる被膜硬度を測定したところ、実施例1の被膜は、ビッカース硬度が1340と高い値であった。一方、比較例1の酸化チタン被膜のビッカース硬度は、160であった。

【0053】

これらの結果を図1に示す。なお、参考のため、硬質クロムメッキ及びニッケルメッキについてビッカース硬度の文献値(友野、「実用めっきマニュアル」、6章、オーム社(1971)から引用)を併せて示す。

【0054】

この結果、実施例1の炭素ドーパ酸化チタン被膜は、ニッケルメッキや硬質クロムメッキよりも高硬度であることが認められた。

【0055】

(試験例2)



実施例 1 及び比較例 1 の被膜について、トライボメータによる摩耗試験を、室温及び 470℃ でそれぞれ実施した。試験条件は、直径 12.4 mm の SiC 球を荷重 1 N、摺動速度 20 mm/sec、回転速度 1 mm にて、1000 回転とした。

【0056】

この結果、比較例 1 の酸化チタン被膜は、室温においても被膜が剥離したが、実施例 1 の炭素ドーパ酸化チタン被膜については、470℃ の条件下でも、優位なトレース摩耗は検出されなかった。

【0057】

(試験例 3)

実施例 1 の炭素ドーパ酸化チタン被膜を有するチタン板を、1 M 硫酸及び 1 M 水酸化ナトリウム水溶液にそれぞれ 1 週間浸漬した後、被膜硬度、耐摩耗性、及び後述する光電流密度を測定したところ、浸漬前後で、結果に有意な差は認められなかった。

【0058】

実施例 1 の炭素ドーパ酸化チタン被膜は、高い薬品耐性を有することが認められた。

【0059】

(試験例 4)

実施例 1～3 の炭素ドーパ酸化チタン被膜を、X 線光電子分光分析装置 (XPS) で深さ方向に分析したところ、被膜の中及び被膜と基体との境界で Ti-C 金属結合が確認された。

【0060】

この結果、実施例 1～3 の炭素ドーパ酸化チタン被膜は、Ti-C 金属結合により硬度が高く、基板と被膜との間での Ti-C 金属結合により、被膜剥離強度が著しく大きいことが予想される。

【0061】

また、蛍光 X 線分析装置で実施例 1～3 の被膜中の炭素含有量を求めた。この結果、上述したとおり、 $TiO_{2-x}C_x$  の分子構造を仮定すると、それぞれ、 $TiO_{1.76}C_{0.24}$  (炭素含有量 8 at m% : 実施例 1)、 $TiO_{1.90}C_{0.10}$  (炭素含有量約 3.3 at m% : 実施例 2)、 $TiO_{1.95}C_{0.05}$  (炭素含有量 1.7 at m% : 実施例 3) となる。

【0062】

(試験例 5)

実施例 1～3 及び比較例 1、2 の被膜の波長応答性を、Oriental 社のモノクロメーターを用いて測定した。具体的には、それぞれの被膜に対し、0.05 M 硫酸ナトリウム水溶液中で対極との間に電圧を 0.3 V 印加し、光電流密度を測定した。

【0063】

この結果を図 2 に示す。図 2 には、得られた光電流密度  $j_p$  を照射波長に対して示してある。実施例 1～3 の炭素ドーパ酸化チタン被膜の波長吸収端は、480～500 nm に及んでおり、炭素ドーパ量の増大に伴って光電流密度が増大することが認められた。なお、ここには示していないが、炭素ドーパ量が 10 at m% を越えると電流密度が減少する傾向になり、さらに 15 at m% を越えるとその傾向は顕著になることがわかった。よって、炭素ドーパ量が 1～10 at m% 程度に最適値があることが認められた。

【0064】

一方、市販品である比較例 1、2 の被膜では、光電流密度が著しく小さく、且つ波長吸収端も 410 nm 程度であることが認められた。

【0065】

(試験例 6)

実施例 1～3 及び比較例 1、2 の被膜について、下式で定義される光エネルギー変換効率  $\eta$  を求めた。ここで、 $E_{ws}$  は、水の理論分解電圧 (=1.23 V)、 $E_{app}$  は、印加電圧 (=0.3 V)、 $I$  は、照射光強度である。

【0066】

## 【数 1】

$$\eta = \frac{j_p(E_{vs} - E_{app})}{I}$$

## 【0067】

この結果を図 3 に示す。図 3 は、光エネルギー変換効率  $\eta$  を照射光波長に対して示してある。

## 【0068】

この結果、実施例 1～3 の被膜の光エネルギー変換効率は、著しく高く、波長 450 nm 付近の変換効率が比較例 1、2 の紫外線でのそれより優れていることが認められた。また、実施例 1 の炭素ドーパ酸化チタン被膜の水分解効率は、波長 370 nm で約 8 % であり、350 nm 以下では 10 % を越える効率が得られることがわかった。

## 【0069】

## (試験例 7)

実施例 1、2 及び比較例 1 の被膜について、消臭試験を実施した。具体的には、消臭試験に一般的に用いられるアセトアルデヒドを各被膜と共に 1000 ml のガラス容器に封入し、初期の吸着による濃度減少の影響が無視できるようになってから、UV カットフィルタ付き蛍光灯にて可視光を照射し、所定の照射時間毎にアセトアルデヒド濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。なお、各被膜の表面積は 8.0 cm<sup>2</sup> とした。

## 【0070】

この結果を図 4 に示す。図 4 には、アセトアルデヒド濃度を可視光照射後の経過時間に対して示してある。

## 【0071】

この結果、実施例 1、2 の被膜のアセトアルデヒド分解速度は、比較例 1 のその約 2 倍以上の高い値となっており、炭素ドーパ量の大きく、光エネルギー変換効率の高い実施例 1 の被膜の方が、実施例 2 の被膜と比較して分解速度が高いことがわかった。

## 【0072】

## (試験例 8)

実施例 1 及び比較例 1 の被膜について、防汚試験を実施した。各被膜を(財)電力中央研究所内の喫煙室内に設置し、5 ヶ月後の表面の汚れを観察した。なお、この喫煙室内には太陽光の直接の入射はない。

## 【0073】

この結果を図 5 に示す。この結果、比較例 1 の被膜の表面には油が付着し、薄い黄色を呈していたが、実施例 1 の被膜の表面は特に変化がみられず、清浄に保たれており、防汚効果が十分に発揮されたことが認められた。

## 【0074】

## (実施例 4～7)

上述したとおり、実施例 1～3 では、焼成時間を調整することにより、炭素ドーパ量を変化させた炭素ドーパ酸化チタン被膜を得たが、同様にアセチレン火炎を用い焼成温度(基板温度)を変化させて炭素ドーパ酸化チタン被膜を成膜した。

## 【0075】

実施例 1～3 と同様に、約 3000℃ のアセチレン火炎を用い、厚さ 0.3 mm のチタン板を、約 1000℃、約 1100℃、約 1200℃、約 1500℃ でそれぞれ焼成することにより、チタン板の表面に厚さ約 500 nm の炭素ドーパ酸化チタン層を成膜した(実施例 4～7 とする)。

## 【0076】

## (実施例 8～11)

アセチレン火炎の代わりに天然ガス火炎を用い、1000℃、1100℃、1200℃、1500℃ でチタン板をそれぞれ焼成し、チタン板の表面に厚さ約 500 nm の炭素ドーパ酸化チタン層を成膜した(実施例 8～11 とする)。

【0077】

(比較例3、4)

天然ガス火炎を用い、約850℃、1550℃でチタン板を焼成した。

【0078】

(比較例5)

アセチレン火炎を用い、約1550℃でチタン板を焼成した。

【0079】

(試験例9)

実施例4～11及び比較例3～5の被膜について、ビッカース硬度を測定した。この結果を表1に示す。

【0080】

この結果、天然ガスで850℃での燃焼ではビッカース硬度160の被膜しか得られなかったが、1000℃以上で焼成した実施例8～11ではビッカース硬度600の被膜が得られた。また、アセチレンガスを用いた実施例4～7の被膜ではビッカース硬度1200の被膜が得られた。なお、天然ガス及びアセチレンガスの何れの場合も、1550℃で焼成した場合には、被膜が剥離してしまった。図6には被膜が剥離した状態を示す。

【0081】

【表1】

	燃焼ガス	温度	ビッカース硬度
実施例4	アセチレン	1000℃	1200
実施例5	アセチレン	1100℃	1200
実施例6	アセチレン	1200℃	1200
実施例7	アセチレン	1500℃	1200
実施例8	天然ガス	1000℃	600
実施例9	天然ガス	1100℃	600
実施例10	天然ガス	1200℃	600
実施例11	天然ガス	1500℃	600
比較例3	天然ガス	850℃	160
比較例4	天然ガス	1550℃	剥離
比較例5	アセチレン	1550℃	剥離

【0082】

(試験例10)

実施例4～11及び比較例1、3の被膜について、試験例5と同様に、各被膜に対し、0.05M硫酸ナトリウム水溶液中で対極との間に電圧を0.3V印加し、300nm～520nmの光を照射して光電流密度を測定した。

【0083】

この結果を図7に示す。図7には、得られた光電流密度 $j_p$ を電位ECP (V vs. SSE) に対して示してある。なお、比較例1の結果も併せて示す。

【0084】

この結果、実施例4～6、8～10の1000℃～1200℃で焼成した炭素ドーパ酸チタン被膜は、相対的に光電流密度が大きく、その中でもアセチレン火炎を用いた実施例4～6の被膜の方が優れていることがわかった。一方、850℃で焼成した比較例3及

び 1500℃で焼成した実施例 7、11 の被膜は光電流密度が相対的に小さいことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0085】

以上説明した本発明は、紫外線に対しては従来より光エネルギー変換効率が著しく高く、可視光に対しても光触媒として動作し、従来のもより著しく耐久性の優れた光触媒を提供でき、防臭、防菌、防曇、防汚などの各種効果が得られる光触媒製品を提供することができる。また、紫外線～可視光による光触媒効果の応用は上述したものに限定されず、基材の電位を低下させて孔食や全面腐食、並びに応力腐食割れなどの防止などを目的とする光触媒製品への応用が期待できる。さらに、紫外線のみならずγ線などの放射線に応答する放射線応答型触媒として原子炉構造物などの応力腐食割れやスケール付着などを抑制するために使用することで、他の成膜手法と比較して容易に成膜でき、かつ耐久性を向上させることもできる。

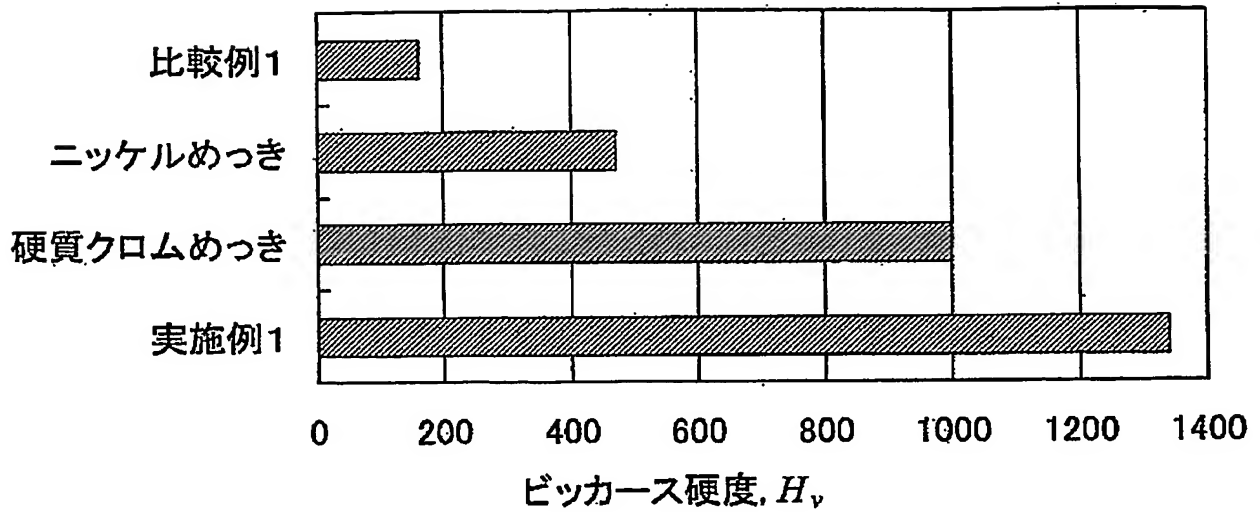
【図面の簡単な説明】

【0086】

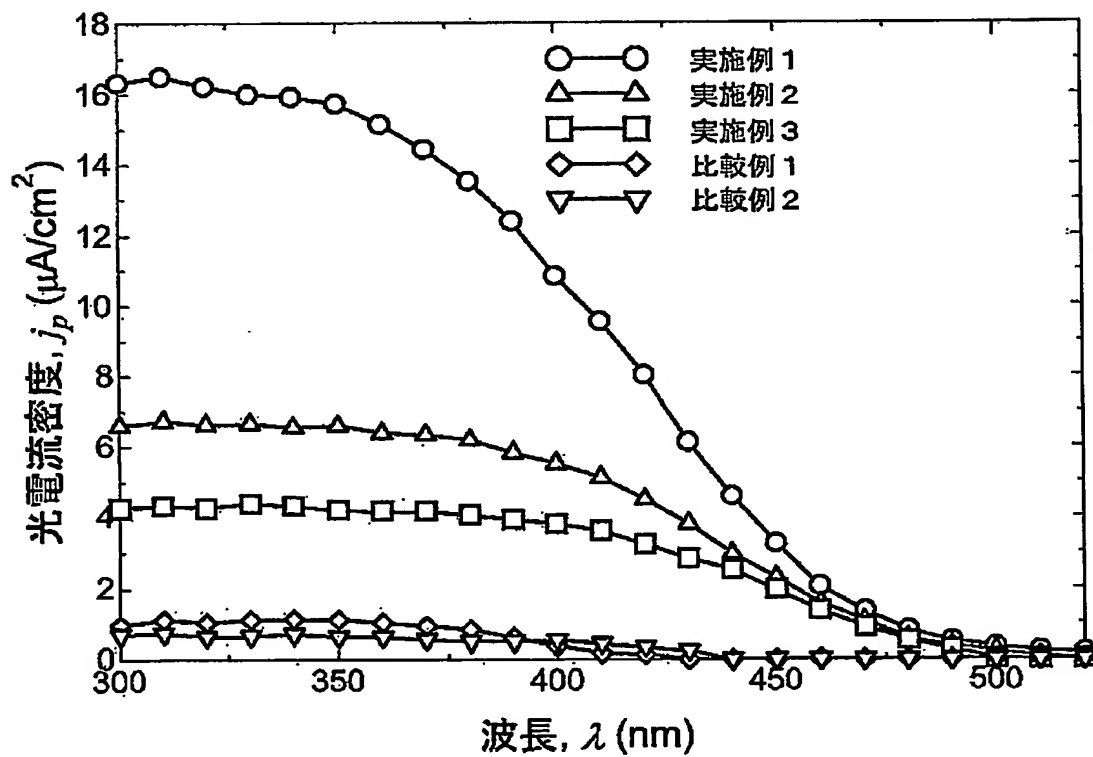
- 【図 1】 試験例 1 の被膜硬度試験の結果を示す図である。
- 【図 2】 試験例 5 の光電流密度の波長応答性を示す図である。
- 【図 3】 試験例 6 の光エネルギー変換効率の試験結果を示す図である。
- 【図 4】 試験例 7 の消臭試験の結果を示す図である。
- 【図 5】 試験例 8 の防汚試験の結果を示す図である。
- 【図 6】 試験例 9 の被膜の剥離状態を示す図である。
- 【図 7】 試験例 10 の結果を示す図である。

【書類名】図面

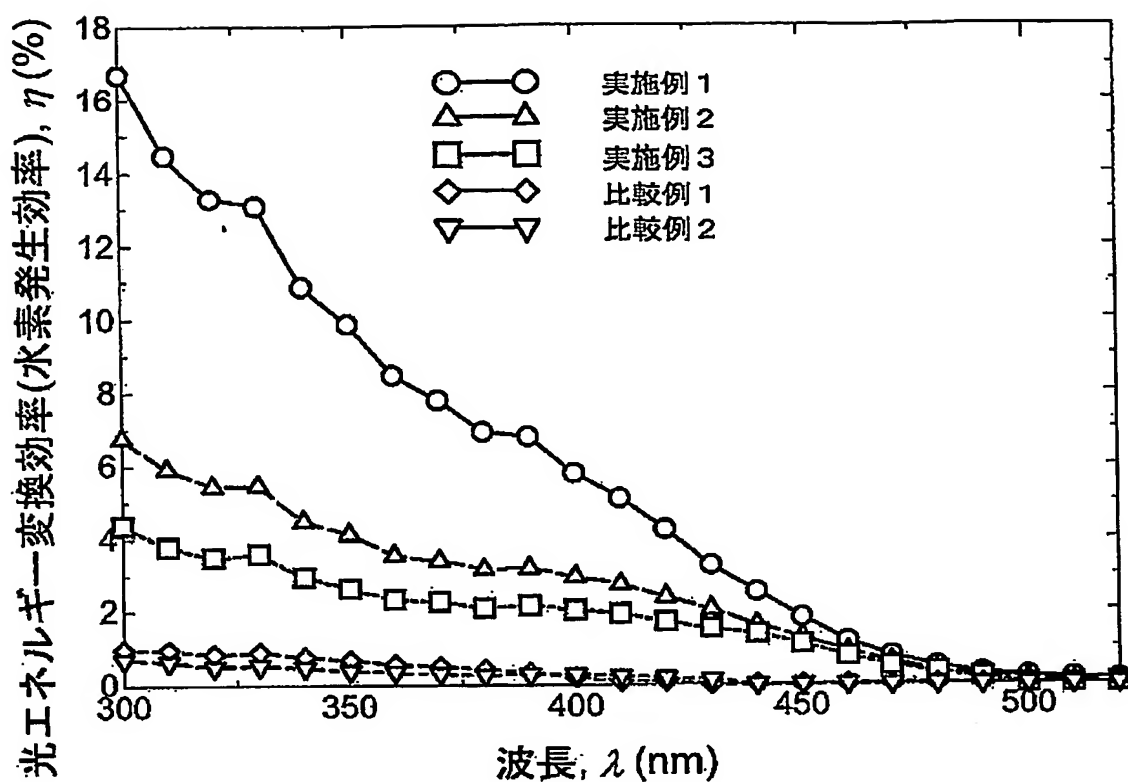
【図 1】



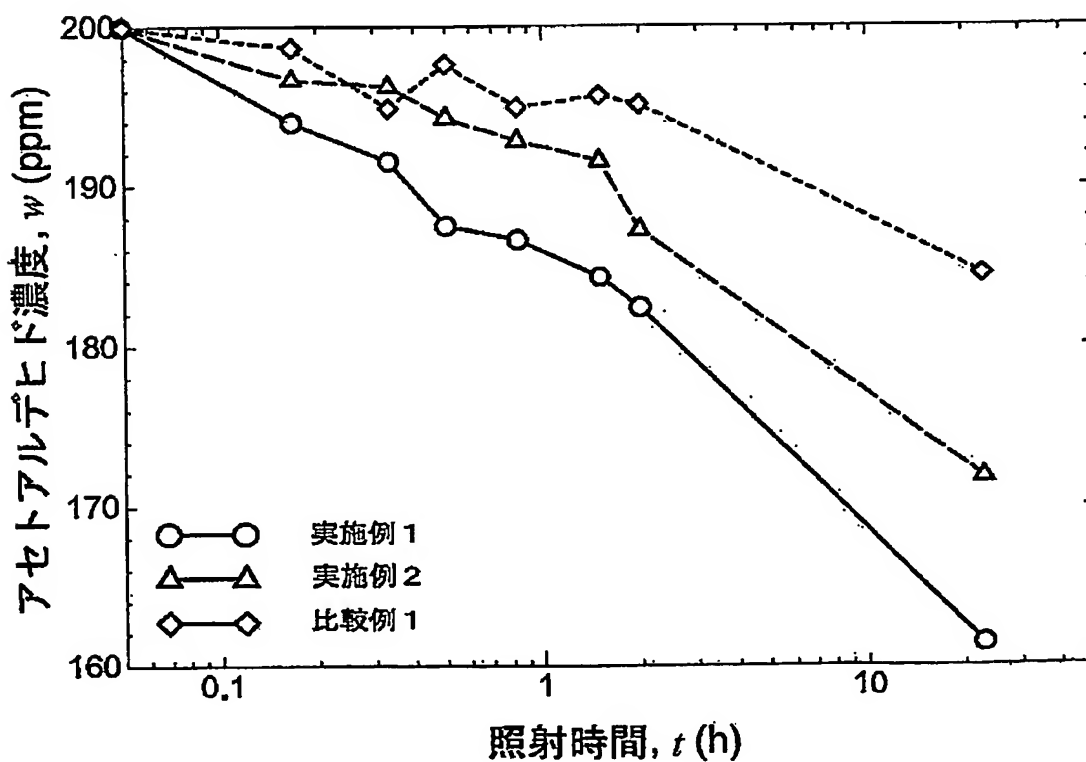
【図 2】



【図3】



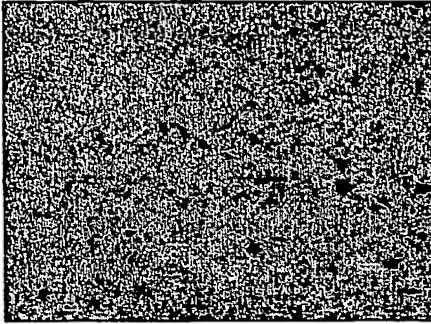
【図4】



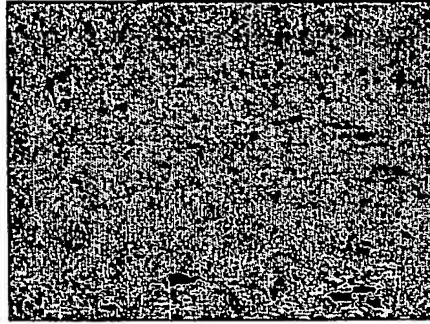
【図 5】

(a) 実施例 1

成膜時

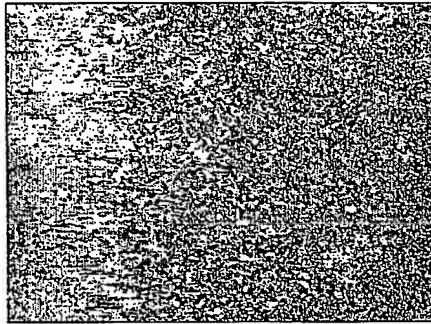


喫煙室 145 日後

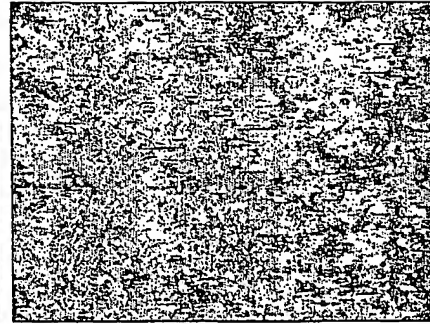


(b) 比較例 1

成膜時



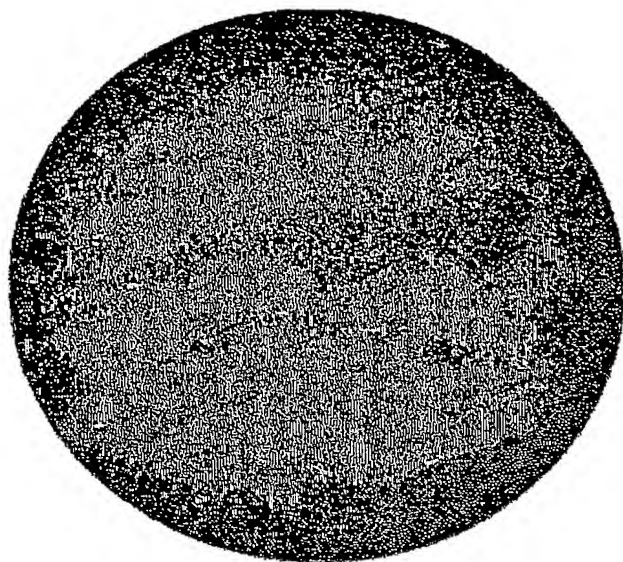
喫煙室 145 日後



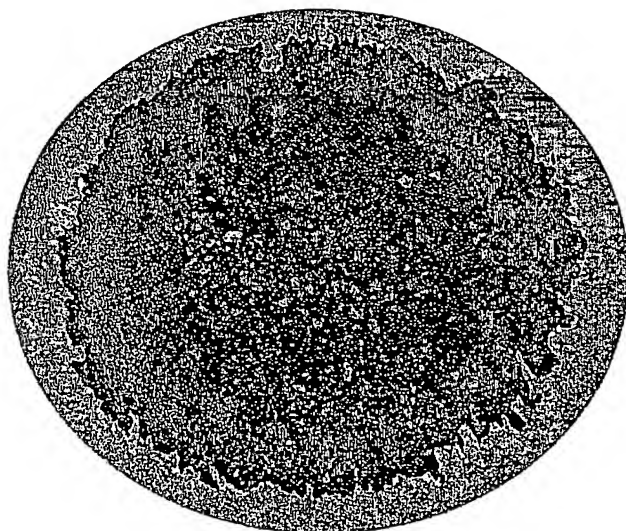
BEST AVAILABLE COPY

【図 6】

(a) 比較例 4



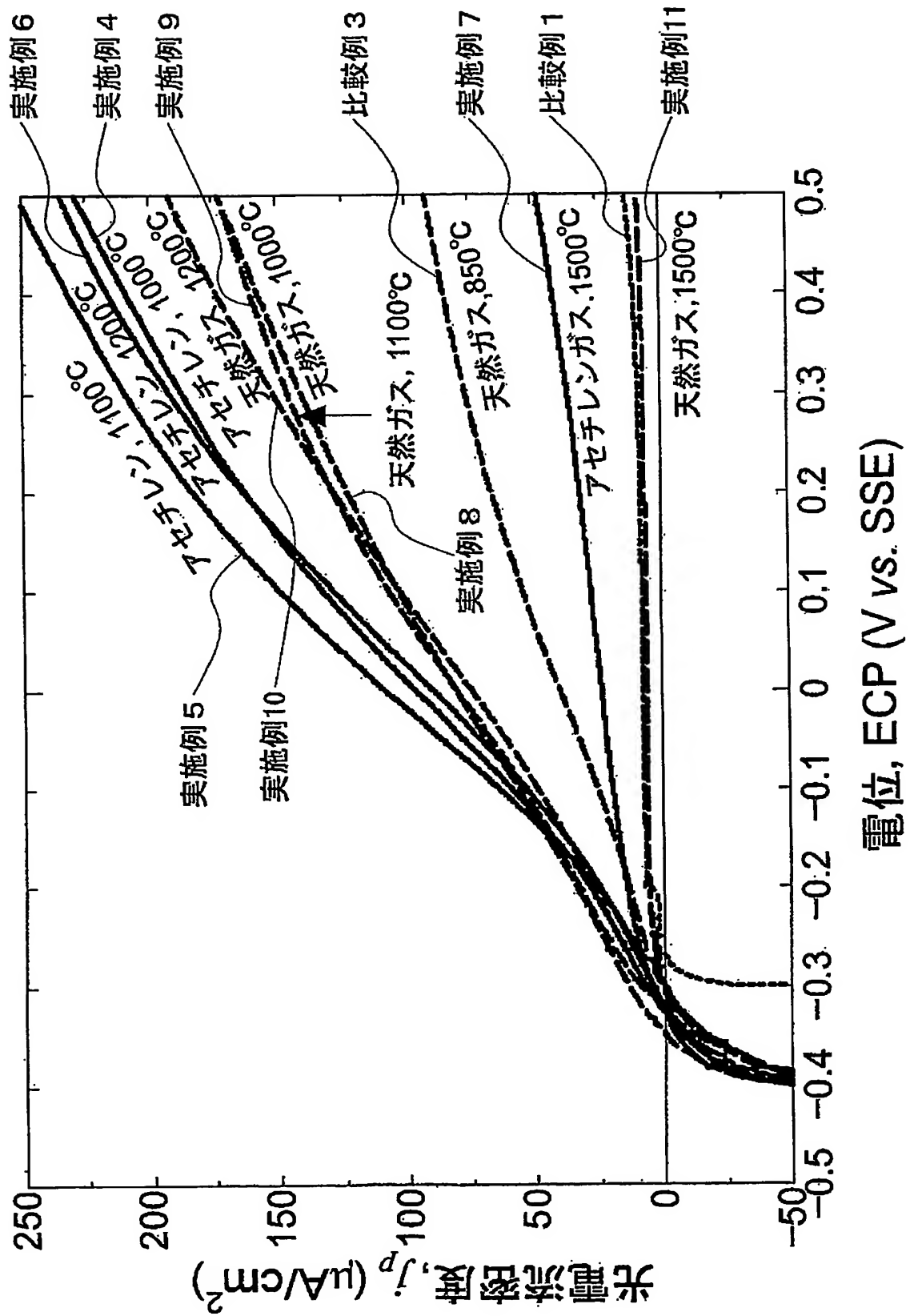
(b) 比較例 5



BEST AVAILABLE COPY



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光応答型で且つ耐久性があり、可視光応答型光触媒として使用可能な炭素ドーブ酸化チタンの製造方法を提供する。

【解決手段】 チタン又は酸化チタンを、炭化水素を主成分とする雰囲気ガス中で 9 0 0 ℃以上の温度で焼成して炭素ドーブ酸化チタンを得る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 4 1 1 0 7 9
受付番号	5 0 3 0 2 0 2 9 2 3 7
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 1 2 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年12月 9日

特願 2 0 0 3 - 4 1 1 0 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 7 3 8 0 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町 1 丁目 6 番 1 号

氏 名

財団法人電力中央研究所

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018310

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-411079  
Filing date: 09 December 2003 (09.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse